

2/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2006 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0009529410

WPI ACC NO: 1999-474092/

XRAM Acc No: C1999-139591

Polymerisation catalyst for preparation of ethylene-styrene copolymer - comprises a metallocene complex of a cyclopentadiene ligand bearing a substituent having two metal-bonding atoms

Patent Assignee: ASAHI KASEI KOGYO KK (ASAHI)

Inventor: IWASE K

Patent Family (1 patents, 1 countries)

Patent Number	Kind	Date	Number	Kind	Date	Update
<u>JP 11199621</u>	A	19990727	JP 199814759	A	19980112	199940 B

Priority Applications (no., kind, date): JP 199814759 A 19980112

Patent Details

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing Notes
JP 11199621	A	JA	15	0	

Alerting Abstract JP A

A copolymerisation catalyst comprises a catalyst component (A) of formula (I).

M = a group 4 transition metal; R1-R4 = H, 1-12C alkyl, alkenyl, alkoxy, aryl or aryloxy, or two or three of R1-R4 may form a ring; Y = C, Si or Ge; Z = N, P, C or Si which forms a sigma-bond with M; Q = N, P, S or O which has mutual interaction with M by its unshared electron pair but does not form a sigma-bond with M; X1, X2, R5-R9 = H, 1-12C alkyl, alkenyl or alkynyl, alkoxy, aryl, aryloxy or halo, provided that when Z is trivalent, R7 is absent; n = 1-3.

USE - As a polymerisation catalyst for the preparation of pseudo-random copolymer containing ethylene (98.6-53 mol%) and styrene (1.4-47 mol%) (claimed).

ADVANTAGE - The catalyst is easily prepared, has excellent thermal resistance and storage stability, and exhibits high activity over a wide temperature range.

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11199621 A
(43) Date of publication of application: 27.07.1999

(51) Int. Cl C08F 4/642
C08F210/02
//(C08F210/02, C08F212:08)

(21) Application number: 10014759
(22) Date of filing: 12.01.1998

(71) Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD
(72) Inventor: IWASE KATSUHIRO

(54) POLYMERIZATION CATALYST FOR
COPOLYMER AND PRODUCTION OF
COPOLYMER USING THE SAME CATALYST

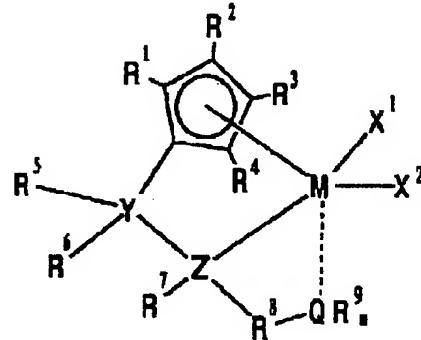
R⁹ are each H, a 1-12C alkyl, alkenyl or the like; (n) is 1-3 and corresponds to the valence of a bonded hetero atom -1], preferably (B) an alkylaluminuoxo compound and/or (C) a cation generating agent.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject catalyst excellent in heat stability when used industrially and expressing high reproducibility in long range preservation stability and activity by combining a tetravalent complex of a group IV metal with a metal compound or a cation generating agent each having a specific structure.

SOLUTION: This copolymerization catalyst contains (A) a complex expressed by the formula [M is a transition metal of the group IV; the 5 membered ring is a (substituted) cyclopentadienyl; R¹ to R⁴ are each H, a 1-12C alkyl, alkenyl, alkoxy or the like; Y is C, Si or Ge; Z is N, P, C or Si; Q is N, O, S or O; X¹, X² and R⁵ to



(19)日本特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号
特開平11-199621
(43)公開日 平成11年(1999)7月27日

(51)Int.Cl.^{*} 認別記号 F I
C 08 F 4/642 C 08 F 4/642
210/02 210/02
// (C 08 F 210/02
212; 08)

審査請求 未請求 請求項の数 5 FD (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平10-14759	(71)出願人 000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日 平成10年(1998)1月12日	(72)発明者 岩瀬 勝弘 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工 業株式会社内

(54)【発明の名称】 コポリマー重合触媒及び破触媒を用いたコポリマーの製造方法

(57)【要約】

【課題】 従来錯体より熱安定性にすぐれ、また長期保存安定性や活性の再現性の高い重合触媒と該触媒を用いたエチレン/ビニル芳香族モノマー共重合体の製造方法を提供すること。

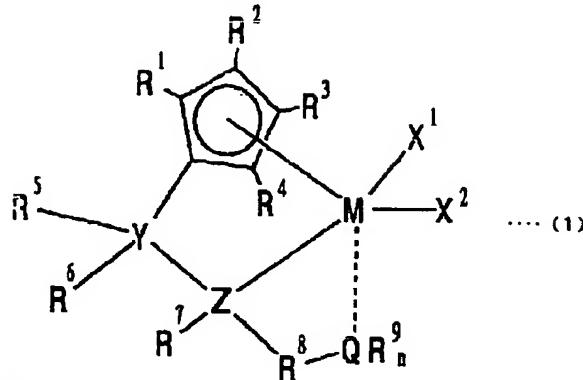
【解決手段】 (A)特定構造を有する4族遷移金属錯体、(B)アルキルアルミニウムオキシ化合物及び/または(C)カチオン発生剤及び/または(D)アルキルアルミニウム化合物及び/または(E)アルキルアルカリ金属またはアルキルアルカリ土類金属化合物を含有する重合触媒並びに該重合触媒を用いたエチレン/ビニル芳香族モノマー共重合体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒(A)成分が下記一般式(1)で示

される錯体を含むことを特徴とする重合触媒。

【化1】

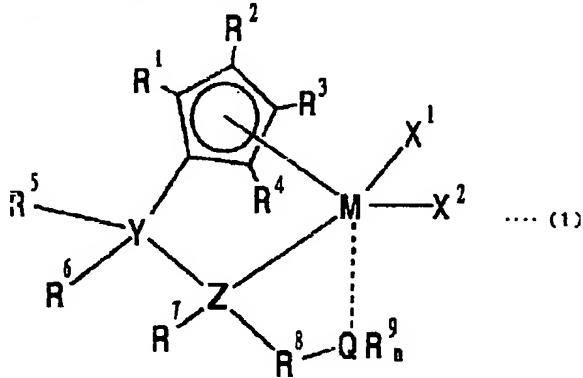


(式中Mは4族の遷移金属、5員環はシクロペンタジエニル基、及び置換シクロペンタジエニル基でMとシクロペンタジエニル基は π 結合している。R¹～R⁴はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素またはC1～C12のアルキル基、アルケニル基、アルキレン、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基でこのうちの任意の2つもしくは3つが結合し環を形成していても良い、また環には共役2重結合を含んだ芳香族性を有するものも含む。Yは炭素又はSi又はGe元素のうちいずれか一つ。ZはN、P、C、Si元素のうちいずれか一つで遷移金属元素との結合を形成している。QはN、P、S、O元素のうちいずれか一つで遷移金属元素と非共有電子

対による相互作用はあるが σ 結合は形成していないものとする。X¹～X²、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹はそれぞれ同じでも異なっていても良く、水素またはC1～C12のアルキル基、アルケニル基、アルキレン、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、ハロゲンからなるものとする。ただし、Zが3価の場合にはR⁷は存在しない。nは1～3の整数で結合しているヘテロ原子の価数-1に相当する数である。)

【請求項2】 下記一般式(1)で示される錯体を含む触媒(A)成分と(B)成分および/または(C)成分を含むことを特徴とする重合触媒。

【化2】



(式中Mは4族の遷移金属、5員環はシクロペンタジエニル基、及び置換シクロペンタジエニル基でMとシクロペンタジエニル基は π 結合している。R¹～R⁴はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素またはC1～C12のアルキル基、アルケニル基、アルキレン、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基でこのうちの任意の2つもしくは3つが結合し環を形成していても良い、また環には共役2重結合を含んだ芳香族性を有するものも含む。Yは炭素又はSi又はGe元素のうちいずれか一つ。ZはN、P、C、Si元素のうちいずれか一つで遷移金属元素との結合を形成している。QはN、P、S、O元素のうちいずれか一つで遷移金属元素と非共有電子

対による相互作用はあるが σ 結合は形成していないものとする。X¹～X²、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹はそれぞれ同じでも異なっていても良く、水素またはC1～C12のアルキル基、アルケニル基、アルキレン、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、ハロゲンからなるものとする。ただし、Zが3価の場合にはR⁷は存在しない。nは1～3の整数で結合しているヘテロ原子の価数-1に相当する数である。)

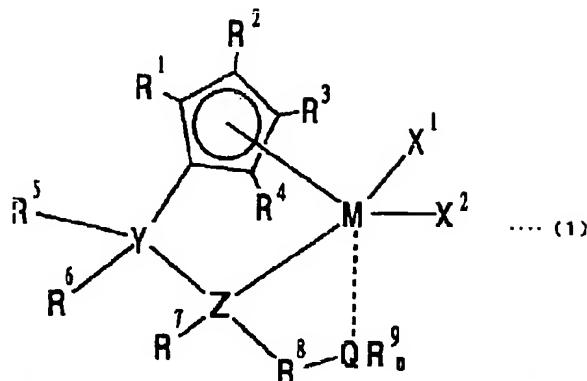
(B) アルキルアルミニウムオキシ化合物

(C) カチオン発生剤

【請求項3】 下記一般式(1)で示される錯体を含む触媒(A)成分と(B)成分および/または(C)成分

および／または(D)成分を含むことを特徴とする重合触媒。

【化3】



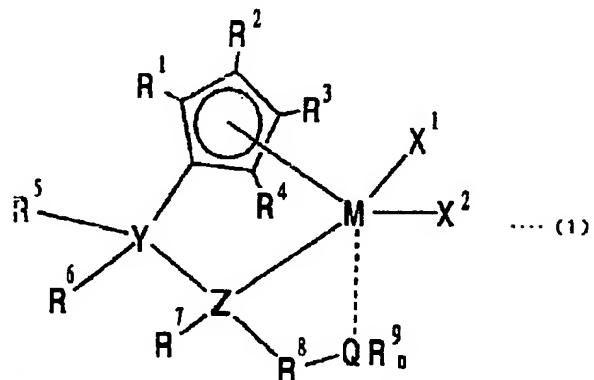
(式中Mは4族の遷移金属、5員環はシクロペンタジエニル基、及び置換シクロペンタジエニル基でMとシクロペンタジエニル基は π 結合している。R¹～R⁴はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素またはC1～C12のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基でこのうちの任意の2つもしくは3つが結合し環を形成していても良い、また環には共役2重結合を含んだ芳香族性を有するものも含む。Yは炭素又はSi又はGe元素のうちいずれか一つ。ZはN, P, C, Si元素のうちいずれか一つで遷移金属元素と σ 結合を形成している。QはN, P, S, O元素のうちいずれか一つで遷移金属元素と非共有電子対による相互作用はあるが σ 結合は形成していないものとする。X¹～X²、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹は

それぞれ同じでも異なっていても良く、水素またはC1～C12のアルキル基、アルケニル基、アルキレン、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、ハロゲンからなるものとする。ただし、Zが3価の場合にはR⁷は存在しない。nは1～3の整数で結合しているヘテロ原子の価数-1に相当する数である。)

- (B) アルキルアルミニウムオキシ化合物
- (C) カチオン発生剤
- (D) アルキルアルミニウム化合物

【請求項4】 下記一般式(1)で示される錯体を含む触媒(A)成分と(B)成分および／または(C)成分および／または(D)成分および／または(E)成分を含むことを特徴とする重合触媒。

【化4】



(式中Mは4族の遷移金属、5員環はシクロペンタジエニル基、及び置換シクロペンタジエニル基でMとシクロペンタジエニル基は π 結合している。R¹～R⁴はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素またはC1～C12のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基でこのうちの任意の2つもしくは3つが結合し環を形成していても良い、また環には共役2重結合を含んだ芳香族性を有するものも含む。Yは炭素又はSi又はGe元素のうちいずれか一つで遷

移金属元素と σ 結合を形成している。QはN, P, S, O元素のうちいずれか一つで遷移金属元素と非共有電子対による相互作用はあるが σ 結合は形成していないものとする。X¹～X²、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹はそれぞれ同じでも異なっていても良く、水素またはC1～C12のアルキル基、アルケニル基、アルキレン、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、ハロゲンからなるものとする。ただし、Zが3価の場合にはR⁷は存在しない。nは1～3の整数で結合しているヘテロ原子の価数-1に相当する数である。)

- (B) アルキルアルミニウムオキシ化合物
- (C) カチオン発生剤
- (D) アルキルアルミニウム化合物
- (E) アルキルアルカリ金属および／またはアルキルアルカリ土類金属化合物

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の重合触媒で重合される共重合体が9.8.6～5.3モル%のエチレン及び1.4～4.7モル%のステレンを含むエチレンとステレンの疑似ランダムコポリマーであることを特徴とする共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な錯体触媒及び該触媒によるエチレンとビニル芳香族モノマー共重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 エチレンとビニル芳香族モノマーの共重合触媒としては、特開平3-163088、特開平7-70223など、拘束された幾何形状をもつ金属配位錯体が高活性かつ共重合性にすぐれた触媒系として知られている。しかし、これらの錯体触媒系は、熱に対して不安定であり、50°C以上の温度での取り扱いが難しい。

また、錯体の長期保存安定性や活性の再現性も十分ではないという問題点があり、工業的に用いる上では、課題を残すものであるといえる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は工業的に用いる上で従来錯体より熱安定性にすぐれ、また長期保存安定性や活性の再現性の高い触媒系を見いだすこと目的としてなされたものである。

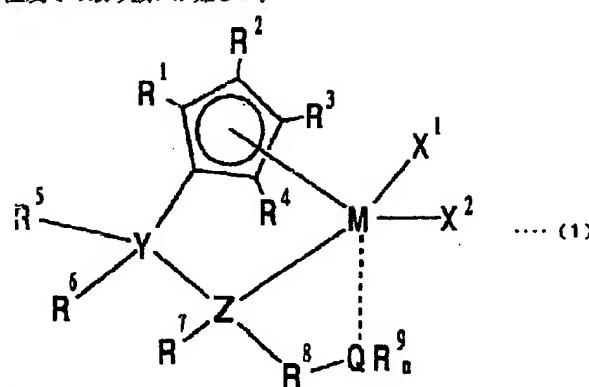
【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は特定の構造を有する4族4価錯体が従来錯体に比べ熱安定性が高く、かつ(A)特定の構造を有する4族4価錯体と(B)特定の構造を有する金属化合物またはカチオン発生剤との組み合わせることにより、従来の錯体触媒系よりも長期保存安定性がよく重合活性の再現性の面で遙かにすぐれているという驚くべき事実に基づいてなされたものである。すなわち本発明は

[1]触媒(A)成分が下記一般式(1)で示される錯体を含むことを特徴とする重合触媒

【0005】

【化5】

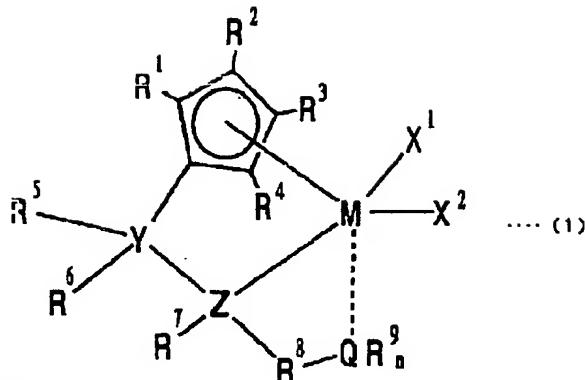


(式中Mは4族の遷移金属、5員環はシクロペンタジエニル基、及び置換シクロペンタジエニル基でMとシクロペンタジエニル基は σ 結合している。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素またはC1～C12のアルキル基、アルケニル基、アルキレン、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基でこのうちの任意の2つもしくは3つが結合し環を形成していても良い、また環には共役2重結合を含んだ芳香族性を有するものも含む。Yは炭素又はSi又はGe元素のうちいずれか一つ。ZはN, P, C, Si元素のうちいずれか一つで遷移金属元素と σ 結合を形成している。QはN, P, S, O元素のうちいずれか一つで遷移金属元素と非共有電子

対による相互作用はあるが σ 結合は形成していないものとする。 $X^1 \sim X^2$, R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 はそれぞれ同じでも異なっていても良く、水素またはC1～C12のアルキル基、アルケニル基、アルキレン、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、ハロゲンからなるものとする。ただし、Zが3価の場合にはR7は存在しない。nは1～3の整数で結合しているヘテロ原子の価数-1に相当する数である。)

【0006】 [2] 下記一般式(1)で示される錯体を含む触媒(A)成分と(B)成分および／または(C)成分を含むことを特徴とする重合触媒

【化6】



(式中Mは4族の遷移金属、5員環はシクロペンタジエニル基、及び置換シクロペンタジエニル基でMとシクロペンタジエニル基は π 結合している。R¹～R⁴はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素またはC1～C12のアルキル基、アルケニル基、アルキレン、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基でこのうちの任意の2つもしくは3つが結合し環を形成しても良い、また環には共役2重結合を含んだ芳香族性を有するものも含む。Yは炭素又はSi又はGe元素のうちいずれか一つ。ZはN、P、C、Si元素のうちいずれか一つで遷移金属元素との結合を形成している。QはN、P、S、O元素のうちいずれか一つで遷移金属元素と非共有電子対による相互作用はあるが σ 結合は形成していないもの

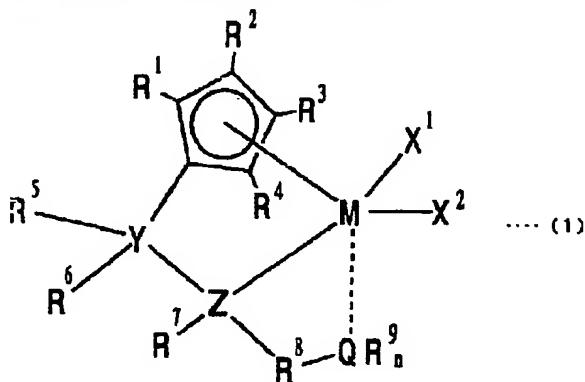
とする。X¹～X²、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹はそれぞれ同じでも異なっていても良く、水素またはC1～C12のアルキル基、アルケニル基、アルキレン、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、ハロゲンからなるものとする。ただし、Zが3価の場合にはR⁷は存在しない。nは1～3の整数で結合しているヘテロ原子の価数-1に相当する数である。)

(B) アルキルアルミニウムオキシ化合物

(C) カチオン発生剤

【0007】[3] 下記一般式(1)で示される錯体を含む触媒(A)成分と(B)成分および/または(D)成分を含むことを特徴とする重合触媒

【化7】



(式中Mは4族の遷移金属、5員環はシクロペンタジエニル基、及び置換シクロペンタジエニル基でMとシクロペンタジエニル基は π 結合している。R¹～R⁴はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素またはC1～C12のアルキル基、アルケニル基、アルキレン、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基でこのうちの任意の2つもしくは3つが結合し環を形成しても良い、また環には共役2重結合を含んだ芳香族性を有するものも含む。Yは炭素又はSi又はGe元素のうちいずれか一つ。ZはN、P、C、Si元素のうちいずれか一つで遷移金属元素との結合を形成している。QはN、P、S、O元素のうちいずれか一つで遷移金属元素と非共有電子対による相互作用はあるが σ 結合は形成していないもの

とする。X¹～X²、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹はそれぞれ同じでも異なっていても良く、水素またはC1～C12のアルキル基、アルケニル基、アルキレン、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、ハロゲンからなるものとする。ただし、Zが3価の場合にはR⁷は存在しない。nは1～3の整数で結合しているヘテロ原子の価数-1に相当する数である。)

(B) アルキルアルミニウムオキシ化合物

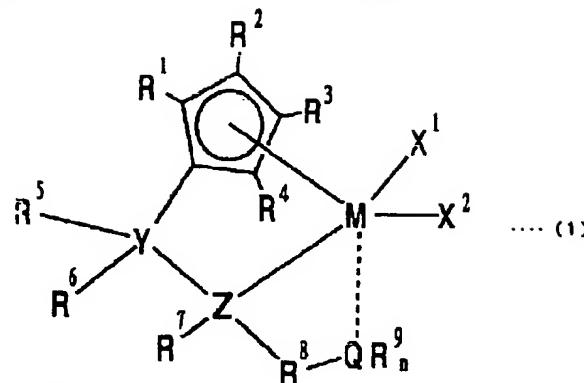
(C) カチオン発生剤

(D) アルキルアルミニウム化合物

【0008】[4] 下記一般式(1)で示される錯体を含む触媒(A)成分と(B)成分および/または(C)成分および/または(D)成分および(E)成分を含む

ことを特徴とする重合触媒

【化8】



(式中Mは4族の遷移金属、5員環はシクロペンタジエニル基、及び置換シクロペンタジエニル基でMとシクロペンタジエニル基は π 結合している。R¹～R⁹はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素またはC1～C12のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基でこのうちの任意の2つもしくは3つが結合し環を形成していても良い、また環には共役2重結合を含んだ芳香族性を有するものも含む。Yは炭素又はS i又はGe元素のうちいずれか一つ。ZはN, P, C, Si元素のうちいずれか一つで遷移金属元素と σ 結合を形成している。QはN, P, S, O元素のうちいずれか一つで遷移金属元素と非共有電子対による相互作用はあるが σ 結合は形成していないものとする。X¹～X²、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹はそれぞれ同じでも異なっていても良く、水素またはC1～C12のアルキル基、アルケニル基、アルキレン、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、ハロゲンからなるものとする。ただし、Zが3価の場合にはR⁷は存在しない。nは1～3の整数で結合しているヘテロ原子の価数-1に相当する数である。)

(B) アルキルアルミニウムオキシ化合物

(C) カチオン発生剤

(D) アルキルアルミニウム化合物

(E) アルキルアルカリ金属および/またはアルキルアルカリ土類金属化合物

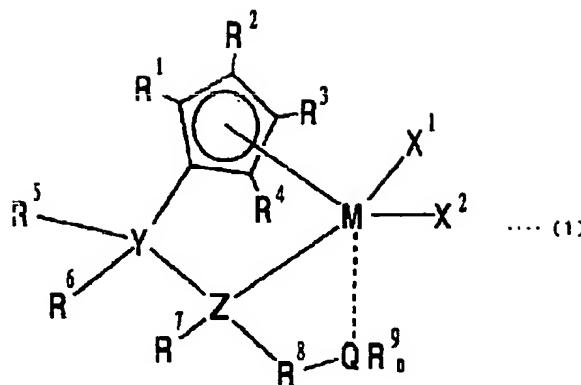
【0009】[5] 上記[1]～[4]の重合触媒で重合される共重合体が98.6～53モル%のエチレン及

び1. 4～47モル%のステレンを含むエチレンとステレンの疑似ランダムコポリマーであることを特徴とする共重合体の製造方法に関するものである。エチレンとビニル芳香族モノマーの共重合触媒としては、特開平3-163088、や特開平7-70223などの拘束された幾何形状をもつ金属配位錯体があるが、これらの錯体触媒系は50°C以上の温度においての熱安定性が悪いことがわかっている。また、錯体の長期保存安定性や活性の再現性も十分ではないという問題点があり、工業的に用いる上では、上記錯体と同等以上の共重合活性を有し、より簡単に合成でき取り扱いも容易な錯体が望まれていた。

【0010】本発明者らは、上記の問題点を解決し得る新規錯体触媒系について鋭意検討した結果、(A) 特定の構造を有するハーフメタロセン系錯体が合成も容易であり錯体の熱安定性にもすぐれるということとさらに(A)と(B)アルミニウムオキシ化合物及び/または(C)カチオン発生剤とを組み合わせ系と(A)と(B)及び/または(C)にさらに(D)及び/または(E)成分を組み合わせた系が共重合活性にすぐれ、重合温度範囲も広く、重合温度による活性の低下も少なく、活性再現性も高いということを見出し本発明の完成に至ったものである。

【0011】本発明に係る触媒成分(A)は下記一般式(1)で示される。

【化9】



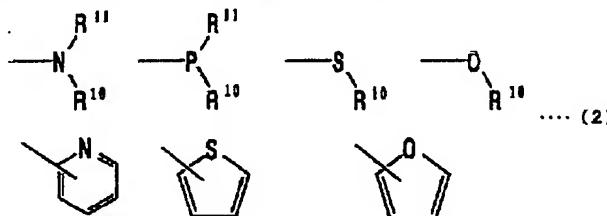
【0012】式中Mは4族4価の遷移金属でTiまたはZrまたはHfである。5員環はシクロペンタジエニル基、及び置換シクロペンタジエニル基でインデニル基、フルオレニル基等も含まれる。Mと置換シクロペンタジエニル基は⁵でπ結合していて5員環の炭素はそれぞれ等価である。R¹～R⁴はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素またはC₁～C₁₂のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基でこのうちの任意の2つもしくは3つが結合し環を形成していても良い、また環にはインデニルやフルオレニルの様な共役2重結合を含んだ芳香族性を有するものも含む。Yは炭素又はSi又はGe元素によるアルキレン、シリレン、ゲルミレン基であり、R⁵、R⁶は同じでも異なっていても良く、水素またはC₁～C₁₂のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリロキシ基、アリール基でR⁵、R⁶は互いに結合しYを含んだヘテロ環を形成していてもかまわない。mは1～3の整数である。

る。

【0013】ZはN、P、C、Si元素のうちいずれか一つで遷移金属元素とσ結合を形成している。QはN、P、S、O元素のうちいずれか一つで遷移金属元素と非共有電子対による相互作用はあるがσ結合は形成していないものとする。X¹～X²、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹はそれぞれ同じでも異なっていても良く、水素またはC₁～C₁₂のアルキル基、アルケニル基、アルキレン、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、ハロゲンからなるものとする。またR⁸とR⁹が結合し環をなしていてもかまわない。ただし、Zが3価の場合にはR⁷は存在しない。nは1～3の整数で結合しているヘテロ原子の価数-1に相当する数である。QR⁹nは具体的には下記一般式(2)に示す化合物も含むものとする。

【0014】

【化10】



(ただしR¹⁰、R¹¹はそれぞれ同じでも異なっていても良く、水素またはC₁～C₁₂のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、ハロゲンからなるものとする。)

【0015】上記一般式(1)、(2)における、R¹～R⁹のアルキル基、アリール基及びアルコキシ基、アリロキシ基のアルキル、アリール部分の具体例としては、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、sec-ブチル、n-ベンチル、イソベンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、1, 2-ジメチルブチル、ネオベンチル、n-ヘキシル、イソヘキシル、1-メチルベンチル、2-メチルベンチル、3-メチルベンチル、1, 1-ジメチルブチル、1, 2-ジメチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、1, 1-エチルメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、イソヘプチル、4-メチルヘキシル、3-メチルヘキシル、2-メチルヘキシル、1-メチルヘキシル、1, 1-ジメチルベンチル、2, 2-ジメチルベンチル、3, 3-ジメチルベンチル、4, 4-ジメチルベンチル、1, 2-ジメチルベンチル、1, 3-ジメチルベンチル、1, 4-ジメチルベンチル、1-エチルベンチル、1-ブロピルブチル、2-エチルベンチル、3-エチルベンチル、1, 1-エチルメチルブチル、1, 1-ジエチルブチル、2, 2-ジメチルベンチル、2, 4-ジメチルベンチル、3, 4-ジメチルベンチル、1, -エチル-2-メチルブチル、1-エチル-3

-ジメチルブチル、1, 2-ジメチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、1, 1-エチルメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、イソヘプチル、4-メチルヘキシル、3-メチルヘキシル、2-メチルヘキシル、1-メチルヘキシル、1, 1-ジメチルベンチル、2, 2-ジメチルベンチル、3, 3-ジメチルベンチル、4, 4-ジメチルベンチル、1, 2-ジメチルベンチル、1, 3-ジメチルベンチル、1, 4-ジメチルベンチル、1-エチルベンチル、1-ブロピルブチル、2-エチルベンチル、3-エチルベンチル、1, 1-エチルメチルブチル、1, 1-ジエチルブチル、2, 2-ジメチルベンチル、2, 4-ジメチルベンチル、3, 4-ジメチルベンチル、1, -エチル-2-メチルブチル、1-エチル-3

-メチルブチル、4-メチルシクロヘキシル、3-メチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、1, 1, 2-トリメチルブチル、1, 1, 3-トリメチルブチル、2, 2, 1-トリメチルブチル、2, 2, 3-トリメチルブチル、3, 3, 1-トリメチルブチル、3, 3, 2-トリメチルブチル、1, 1, 2, 2-テトラメチルアロビル、n-オクチル、1-メチルヘプチル、2-メチルヘプチル、3-メチルヘプチル、4-メチルヘプチル、5-メチルヘプチル、イソオクチル、1-エチルヘキシル、2-エチルヘキシル、3-エチルヘキシル、4-エチルヘキシル、1, 1-ジメチルヘキシル、2, 2-ジメチルヘキシル、3, 3-ジメチルヘキシル、4, 4-ジメチルヘキシル、

【0016】5, 5-ジメチルヘキシル、1, 2-ジメチルヘキシル、1, 3-ジメチルヘキシル、1, 4-ジメチルヘキシル、1, 5-ジメチルヘキシル、2, 3-ジメチルヘキシル、2, 4-ジメチルヘキシル、3, 4-ジメチルヘキシル、2, 5-ジメチルヘキシル、3, 5-ジメチルヘキシル、1, 1-メチルエチルベンチル、1-エチル-2-メチルベンチル、1-エチル-3-メチルベンチル、1-エチル-4-メチルベンチル、2-エチル-1-メチルベンチル、2, 2-エチルメチルベンチル、3, 3-エチルメチルベンチル、2-エチル-3-メチルベンチル、2-エチル-4-メチルベンチル、3-エチル-4-メチルベンチル、3-エチル-2-メチルベンチル、1, 1-ジエチルブチル、2, 2-ジエチルブチル、1, 2-ジエチルブチル、1, 1-メチルプロビルブチル、2-メチル-1-プロビルブチル、3メチル-1-プロビルブチル、4-エチルシクロヘキシル、3-エチルシクロヘキシル、3, 4-ジメチルシクロヘキシル1, 1, 2-トリメチルベンチル、1, 1, 3-トリメチルベンチル、1, 1, 4-トリメチルベンチル、2, 2, 1-トリメチルベンチル、2, 2, 3-トリメチルベンチル、2, 2, 4-トリメチルベンチル、3, 3, 1-トリメチルベンチル、

【0017】3, 3, 2-トリメチルベンチル、3, 3, 4-トリメチルベンチル、1, 2, 3-トリメチルベンチル、1, 2, 4-トリメチルベンチル、1, 3, 4-トリメチルベンチル、1, 2, 3-トリメチルベンチル、1, 3, 4-トリメチルベンチル、1, 1, 2, 2-テトラメチルブチル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、1, 1, 2, 3-テトラメチルブチル、2, 2, 1, 3-テトラメチルブチル、1-エチル-1, 2-ジメチルブチル、2-エチル-1, 2-ジメチルブチル、1-エチル-2-ジメチルブチル、n-ノニル、イソノニル、1-メチルオクチル、2-メチルオクチル、3-メチルオクチル、4-メチルオクチル、5-メチルオクチル、6-メチルオクチル、1-エチルヘプチル、2-エチルヘプチル、3-エチルヘプチル、4-エチルヘプチル、5

-エチルヘプチル1, 1-ジメチルヘプチル、2, 2-ジメチルヘプチル、3, 3-ジメチルヘプチル、4, 4-ジメチルヘプチル、5, 5-ジメチルヘプチル、6, 6-ジメチルヘプチル、1, 2-ジメチルヘプチル、【0018】1, 3-ジメチルヘプチル、1, 4-ジメチルヘアチル、1, 5-ジメチルヘアチル、1, 6-ジメチルヘプチル、2, 3-ジメチルヘプチル、2, 4-ジメチルヘプチル、2, 5-ジメチルヘプチル、2, 6-ジメチルヘプチル、3, 4-ジメチルヘアチル、3, 5-ジメチルヘプチル、3, 6-ジメチルヘプチル、4, 5-ジメチルヘアチル、4, 6-ジメチルヘプチル、5, 6-ジメチルヘアチル、1, 1, 2-トリメチルヘキシル、1, 1, 3-トリメチルヘキシル、1, 1, 4-トリメチルヘキシル、1, 1, 5-トリメチルヘキシル、2, 2, 1-トリメチルヘキシル、2, 2, 3-トリメチルヘキシル、2, 2, 4-トリメチルヘキシル、2, 2, 5-トリメチルヘキシル、3, 3, 1-トリメチルヘキシル、3, 3, 2-トリメチルヘキシル、3, 3, 4-トリメチルヘキシル、3, 3, 5-トリメチルヘキシル、4, 4, 1-トリメチルヘキシル、4, 4, 2-トリメチルヘキシル、4, 4, 3-トリメチルヘキシル、4, 4, 5-トリメチルヘキシル、5, 5, 1-トリメチルヘキシル、5, 5, 2-トリメチルヘキシル、5, 5, 3-トリメチルヘキシル、5, 5, 4-トリメチルヘキシル、

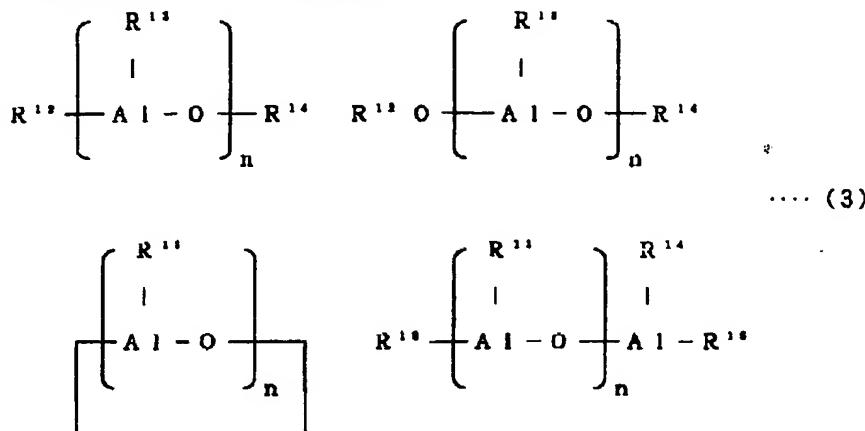
【0019】1, 2, 3-トリメチルヘキシル、2, 3, 4-トリメチルヘキシル、3, 4, 5-トリメチルヘキシル、1, 3, 4-トリメチルヘキシル、1, 4, 5-トリメチルヘキシル、2, 4, 5-トリメチルヘキシル、1, 2, 5-トリメチルヘキシル、1, 2, 4-トリメチルヘキシル、1, 1-エチルメチルヘキシル、2, 2-エチルメチルヘキシル、3, 3-エチルメチルヘキシル、4, 4-エチルメチルヘキシル、5, 5-エチルメチルヘキシル、1-エチル-2-メチルヘキシル、1-エチル-3-メチルヘキシル、1-エチル-4-メチルヘキシル、1-エチル-5-メチルヘキシル、2-エチル-1-メチルヘキシル、3-エチル-1-メチルヘキシル、3-エチル-2-メチルヘキシル、1, 1-ジエチルベンチル、2, 2-ジエチルベンチル、3, 3-ジエチルベンチル、1, 2-ジエチルベンチル、1, 3-ジエチルベンチル、2, 3-ジエチルベンチル、1, 1-メチルプロビルベンチル、2, 2-メチルプロビルベンチル、1-メチル-2-プロビルベンチルn-デシル、イソデシル、1-メチルノニル、2-メチルノニル、3-メチルノニル、4-メチルノニル、5-メチルノニル、6-メチルノニル、7-メチルノニル、1-エチルオクチル、2-エチルオクチル、【0020】3-エチルオクチル、4-エチルオクチル、5-エチルオクチル、6-エチルオクチル、1, 1-ジメチルオクチル、2, 2-ジメチルオクチル、3,

3-ジメチルオクチル、4, 4-ジメチルオクチル、5, 5-ジメチルオクチル、6, 6-ジメチルオクチル、7, 7-ジメチルオクチル、1, 2-ジメチルオクチル、1, 3-ジメチルオクチル、1, 4-ジメチルオクチル、1, 5-ジメチルオクチル、1, 6-ジメチルオクチル、1, 7-ジメチルオクチル、2, 3-ジメチルオクチル、2, 4-ジメチルオクチル、2, 5-ジメチルオクチル、2, 6-ジメチルオクチル、2, 7-ジメチルオクチル、3, 4-ジメチルオクチル、3, 5-ジメチルオクチル、3, 6-ジメチルオクチル、3, 7-ジメチルオクチル、4, 5-ジメチルオクチル、4, 6-ジメチルオクチル、4, 7-ジメチルオクチル、5, 6-ジメチルオクチル、5, 7-ジメチルオクチ

ル、n-ウンデシル、n-ドデシル、フェニル、ベンジル、p-トリル、m-トリル、キシリル、メシリル、2, 6-ジメチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル、2, 6-ジメトキシフェニル、2, 4, 6-トリメトキシフェニル、2, 4, 6-ジイソプロピルフェニル、2, 4, 6-トリイソプロピルフェニル、ナフチル、o-イソプロポキシフェニルがあげられる。

【0021】触媒成分(B)のアルミニウムオキシ化合物としては下記一般式(3)で示される有機アルミニウムオキシ化合物のうち少なくとも1つの化合物があげられる。

【化11】



(R¹²～R¹⁵は同じでも異なっていても良く、C1～C8までの炭化水素基、nは1～50までの整数を表す)

【0022】触媒成分(C)のカチオン発生剤の代表的なものとしては下記式で示される有機ホウ素化合物があげられる。

【化12】(BR¹⁵R¹⁶R¹⁷)_n

A(BR¹⁵R¹⁶R¹⁷R¹⁸)_n

(Aはカチオンである。R¹⁵～R¹⁸は同じでも異なっていても良く、C1～C14までのハロゲン化アリール基を含む炭化水素基、アルコキシ基、アリロキシ基nは1～4までの整数を表す)ここで化合物Aのカチオンとしては4級アミンまたは4級アンモニウム塩またはカルボカチオンまたは価数+1～4の金属カチオンがあり、具体例としてはビリジニウム、2, 4-ジニトロ-N, N-ジエチルアニリニウム、p-ニトロアニリニウム、2, 5-ジクロロアニリン、p-ニトロ-N, N-ジメチルアニリニウム、キノリニウム、N, N-ジメチルアニリニウム、メチルジフェニルアンモニウム、N, N-ジエチルアニリニウム、8-クロロキノリニウム、トリメチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、トリフェニルカルボカチオン、トリフェニルホスホニウム、アンモニウム、ナトリウム、リチウム、カリウム、セシウ

ム、カルシウム、マグネシウム、等があげられる。

【0023】またR¹⁵～R¹⁸の炭化水素基、及びアルコキシ基、アリロキシ基の炭化水素基部分の具体例としてはアレチルアセトナト、イソプロピル、フェニル、ベンジル、p-トリル、m-トリル、キシリル、メシリル、2, 6-ジメチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル、2, 6-ジメトキシフェニル、2, 4, 6-トリメトキシフェニル、2, 6-ジイソプロピルフェニル、2, 4, 6-トリイソプロピルフェニル、ナフチル、o-イソプロポキシフェニル、ベンタフルオロフェニルペントフルオロベンジル、テトラフルオロフェニル、テトラフルオロトリル、等があげられる。

【0024】一方、触媒成分(D)のカチオン発生剤としては、アルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物をあげることができる。具体的な化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、トリ(2-エチルヘキシル)アルミニウム、(2-エチルヘキシル)アルミニウム

ムジクロリド等が挙げられる。これらの他にナトリウムアルミニウムハイドライド、カリウムアルミニウムハイドライド、ジイソブチルナトリウムアルミニウムハイドライド、トリ(t-ブトキシ)アルミニウムハイドライド、トリエチルナトリウムアルミニウムハイドライド、ジイソブチルナトリウムアルミニウムハイドライド、トリエチルナトリウムアルミニウムハイドライド等の2種以上の金属を含有する水素化物でも構わない。これらの化合物のなかでも好ましいものとしては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド等が挙げられる。また、上記有機アルカリ金属化合物と有機アルミニウム化合物とを予め反応させることで合成される錯体、予め反応させることで合成される錯体(アート錯体)等も含まれる。

【0025】また触媒成分(E)のアルキルアルカリ金属および/またはアルキルアルカリ土類金属化合物の具体例としては有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、有機カリウム化合物、有機亜鉛化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機カルシウム化合物等を挙げることが出来るが、単独あるいは二種以上(A)と組み合わせて用いることもできる。

【0026】含Li化合物の具体例としてはメチルリチウム、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソブロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、イソブチルリチウム、t-ブチルリチウム、n-ペンチルリチウム、n-ヘキシリチウム、フェニルリチウム、シクロペンタジエニルリチウム、m-トリルリチウム、p-トリルリチウム、キシリルリチウム、ジメチルアミノリチウム、ジエチルアミノリチウム、メトキシリチウム、エトキシリチウム、n-ブロボキシリチウム、イソブロボキシリチウム、n-ブトキシリチウム、sec-ブトキシリチウム、t-ブトキシリチウム、ペンチルオキシリチウム、ヘキシリオキシリチウム、ヘブチルオキシリチウム、オクチルオキシリチウム、フェノキシリチウム、4-メチルフェノキシリチウム、ベンジルオキシリチウム、4-メチルベンジルオキシリチウム、等が挙げられる。

【0027】また、トリメチルシリルリチウム、ジエチルメチルシリルリチウム、ジメチルエチルシリルリチウム、トリエチルシリルリチウム、トリフェニルシリルリチウム等の有機ケイ素リチウム化合物でも良い。含Na化合物の具体例としてはメチルナトリウム、エチルナトリウム、n-プロピルナトリウム、イソブロピルナトリウム、n-ブチルナトリウム、sec-ブチルナトリウム、

ム、イソブチルナトリウム、t-ブチルナトリウム、n-ペンチルナトリウム、n-ヘキシリルナトリウム、フェニルナトリウム、シクロペンタジエニルナトリウム、m-トリルナトリウム、p-トリルナトリウム、キシリルナトリウム、ナトリウムナフタレン等が挙げられる。

【0028】含K化合物の具体例としてはメチルカリウム、エチルカリウム、n-プロピルカリウム、イソブロピルカリウム、n-ブチルカリウム、sec-ブチルカリウム、イソブチルカリウム、t-ブチルカリウム、n-ペンチルカリウム、n-ヘキシリルカリウム、トリフェニルメチルカリウム、フェニルカリウム、フェニルエチルカリウム、シクロペンタジエニルカリウム、m-トリルカリウム、p-トリルカリウム、キシリルカリウム、カリウムナフタレン等が挙げられる。

【0029】含Zn化合物として、ジエチル亜鉛、ビス(カ⁵-シクロペンタジエニル)亜鉛、ジフェニル亜鉛等が挙げられ、さらに含Mg化合物として、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、メチルマグネシウムプロマイド、エチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムプロマイド、エチルマグネシウムクロライド、フェニルマグネシウムプロマイド、フェニルマグネシウムクロライド、t-ブチルマグネシウムクロライド、t-ブチルマグネシウムプロマイド等が挙げられる。

【0030】これらの他にリチウムハイドライド、カリウムハイドライド、ナトリウムハイドライド、カルシウムハイドライド等のアルカリ(土類)金属水素化物や、ナトリウムアルミニウムハイドライド、カリウムアルミニウムハイドライド、ジイソブチルナトリウムアルミニウムハイドライド、トリ(t-ブトキシ)アルミニウムハイドライド、トリエチルナトリウムアルミニウムハイドライド、ジイソブチルナトリウムアルミニウムハイドライド、トリエチルナトリウムアルミニウムハイドライド、トリエトキシナトリウムアルミニウムハイドライド、トリエチルリチウムアルミニウムハイドライド等の2種以上の金属を含有する水素化物でも構わない。また、上記有機アルカリ金属化合物と有機アルミニウム化合物とを予め反応させることで合成される錯体、有機アルカリ金属化合物と有機マグネシウム化合物を予め反応させることで合成される錯体(アート錯体)等も含まれる。

【0031】本発明において使用するのに好適な触媒は(A)成分である遷移金属化合物と(B)成分のアルキルアルミニウムオキシ化合物、または(A)成分と(C)成分であるカチオン発生剤、または(A)成分と(B)成分と(C)成分であるカチオン発生剤、または(A)成分と(B)成分と(D)成分であるアルキルアルミニウム化合物、または(A)成分と(D)成分であるアルキルアルミニウム化合物、または(A)成分と

(B) 成分と (E) 成分であるアルキルアルカリ金属類もしくはアルキルアルカリ土類金属類、または (A) 成分と (B) 成分と (C) 成分と (D) 成分、または (A) 成分と (B) 成分と (C) 成分と (E) 成分、(A) 成分と (B) 成分と (D) 成分と (E) 成分、(A) 成分と (E) 成分の組み合わせがあり、上記の組み合わせで触媒 (A) 成分と (B) (C) (D) (E) 成分のいずれかを任意の順序でかつ任意の好適な方法で組み合わせることによって製造される。

【0032】触媒 (A) 成分と (B) 成分の好ましい触媒組成比は (A) : (B) = 1 : 0.01 ~ 1 : 1000, 触媒 (A) 成分と (C) 成分の好ましい触媒組成比は (A) : (C) = 1 : 0.01 ~ 1 : 100, 触媒 (A) 成分と (D) 成分の好ましい触媒組成比は (A) : (D) = 1 : 0.01 ~ 1 : 1000, 触媒 (A) 成分と (E) 成分の好ましい触媒組成比は (A) : (E) = 1 : 0.01 ~ 1 : 100 である。触媒組成物の調製はあらかじめ、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、好適な溶媒中で混合することにより行っても良いし、(A) (B) (C) (D) (E) それぞれの成分を別々にモノマーが共存するリアクター内に打ち込んで、リアクター内において調製しても良い。触媒調製に好適な溶媒はヘキサン、シクロヘキサン等、アルカンをはじめとする炭化水素系溶媒とトルエン、ベンゼン、エチルベンゼン、等の芳香族系の溶媒があげられる。またこれらの溶媒は前処理において水分等を除去しておくことが好ましい。触媒組成物の調製温度としては、-20°C ~ 150°C が最適である。本発明の重合方法は、モノマーと触媒の存在下、減圧、大気圧、加圧のいずれかの条件のもと、バルク、溶液、スラリーのいずれの方法でも行うことが出来る。

【0033】重合を行うのに好適な温度範囲としては-30°C ~ 260°C であり、好ましくは0°C ~ 200°C である。また、重合においては、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行っても良いし、エチレン雰囲気下で行っても良い、またエチレン、及び/またはプロピレン及び/またはブチレンと上記の不活性ガスの混合雰囲気下でもかまわない。さらに、分子量調節のために上記のガスに加えて、水素を共存させてもかまわない。また、触媒成分をアルミナ、塩化マグネシウム、シリカのような好適な担体に担持させて用いてもかまわない。また所望ならば、重合に際して溶媒を用いることも出来る。重合に用いるのに好適な溶媒としては、ヘキサン、シクロヘキサン等、アルカンをはじめとする炭化水素系溶媒とトルエン、ベンゼン、エチルベンゼン、等の芳香族系の溶媒があげられる。また、重合に用いるモノマーとしては、エチレンとスチレンが最も好適であるが、必要に応じてプロピレン、ブチレン等の他のオレフィン化合物やα-メチルスチレン、ジフェニルエチレン等の芳香族ビニル化合物を共存させることが出来る。本重合における

好適な触媒量は [(生成ポリマー重量) Kg] / [触媒 (A) 成分 1 mol] = 50 kg / 1 mol ~ 1000 000 kg / 1 mol 程度のポリマーを与える量である。本発明における重合後のポリマーの分離の方法としては、例えば重合液にアセトンまたは酸もしくはアルカリを混合したアルコール等の貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈澱させて回収する方法、反応液を攪拌下、熱湯中に投入後、溶媒と共に蒸留回収する方法、または直接反応液を加熱して溶媒を留去する方法等を挙げることができる。本発明の重合触媒は第1に触媒の合成が容易でかつ耐熱性が優れ広い温度領域で重合反応に高活性を示すことである。第2に貯蔵安定性・活性安定性が極めて優れることである。したがって触媒の活性は数ヶ月たっても殆ど当時の重合活性を持続する。

【0034】

【実施例】以下実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。以下に実施例及び比較例を行なうにあたり、用いた触媒成分について以下に示す。

【触媒 (A) 成分】

(合成例1)

[N-(N,N-ジメチルエチレンジアミノ) 2, 3, 4, 5-テトラメチル 2, 4-シクロペントジエニル] チタニウムジクロリドの合成
N-(N,N-ジメチルエチレンジアミノ) 2, 3, 4, 5-テトラメチル 2, 4-シクロペントジエンの合成

2, 3, 4, 5-テトラメチル 2, 4-シクロペントジエニルジメチルシリルクロライドの合成

【0035】1, 2, 4, 5-テトラメチル-1, 3-シクロペントジエン 13. 2 mmol を 200 ml のシュレンク管に入れ窒素置換した。脱水テトラヒドロフラン 80 ml を加え、-40°C に冷却した。攪拌しながら n-ブチルリチウム 13. 2 mmol をゆっくりと滴下した。溶液白濁後 0°C で 2 時間攪拌した。ここへジメチルジクロロシラン 15 mmol を一気に滴下し、一晩攪拌した。反応後溶媒と過剰のジメチルジクロロシランを減圧下に留去し、黄色液体を得た。これを減圧蒸留により精製し、次の反応に用いた。

【0036】N-(N,N-ジメチルエチレンジアミノ) 2, 3, 4, 5-テトラメチル 2, 4-シクロペントジエンの合成

N, N-ジメチルエチレンジアミン 13. 2 mmol を脱水テトラヒドロフラン 40 ml に溶解し-40°C まで冷却した。n-ブチルリチウム 13. 2 mmol を加え、1 時間攪拌、室温に戻し 1 晚攪拌した。0°C に冷却し、先に合成した 2, 3, 4, 5-テトラメチル-2, 4-シクロペントジエニルジメチルシリルクロライドの THF 溶液を滴下した。1 時間攪拌後室温に戻し 1 晚攪拌した。反応後減圧乾固し、脱水トルエン 40 ml を加

え不溶分を沪別。液層を減圧乾固した。淡黄色油状物1.3gが得られた。

【0037】[N-(N,N-ジメチルエチレンジアミノ)2,3,4,5-テトラメチル2,4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロリドの合成

Ti(thf)₃C₁₃の合成

TiC₁₃20mmol1分の塩化メチレン-THF溶液を窒素置換したシュレンク管にとり塩化メチレンを留去し、THFを60ml加えた。ジムロートを取り付け20時間加熱環流し、生成した水色の錯体を沪別し、脱水ベンタンで2回洗浄した。(収率70%)

N-(N,N-ジメチルエチレンジアミノ)2,3,4,5-テトラメチル2,4-シクロペンタジエン5.1mmol1を脱水トルエン20mlに溶解し、-40℃に冷却した。n-BuLi10.2mmol1を加え2時間攪拌した。これをあらかじめ-78℃に冷却しトルエン20mlに分散させておいたTi(thf)₃C₁₃に加えた。15分後AgCl6mmol1を加え、一晩攪拌した。これを減圧乾固し、脱水塩化メチレン60mlを加えた。不溶分をセライト沪過し、液層を減圧乾固した。ヘキサン20mlで洗浄し目的物を得た。

【0038】(合成例2)

[N-(2-ジフェニルホスフィノアニリド)2,3,4,5-テトラメチル2,4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロリドの合成

N-(2-ジフェニルホスフィノアニリド)2,3,4,5-テトラメチル2,4-シクロペンタジエンの合成

2-ジフェニルホスフィノアニリンの合成

2-ヨードアニリン22.8mmol1,ジフェニルホスフィン22.8mmol1,Pd(PPh₃P)40.26gをあらかじめ窒素置換した200mlシュレンク内にいれた。アセトニトリル30mlと水10mlを加えトリエチルアミン3.2mlを加えた。シュレンク管にジムロートを取り付け40時間断続的に加熱環流した。反応後、溶媒を減圧留去し、塩化メチレン40mlを加えた。溶液を、分液ロートに移し看ず80mlを加え洗浄した。有機層を分別し溶媒を減圧留去した。褐色固体を得た。この固体をTHF50mlに溶解し、過剰量の塩酸を加えた。溶媒を留去し、再びTHF30mlを加え、沈殿物を桐山ロートで沪別、フラスコに移し減圧乾燥させた。これを塩化メチレン40mlに溶解させNaOH水溶液で処理したのち有機層を分別、減圧乾燥した。無色の油状物がえられた。この油状物は2日ほどで完全に結晶化し淡黄色固体となった。(2.6g)。1H-NMR, 31P-NMRより目的物であることを確認した。

【0039】N-(2-ジフェニルホスフィノアニリド)ジメチルシリル2,3,4,5-テトラメチル2,4-シクロペンタジエンの合成

2-ジフェニルホスフィノアニリン8.2mmol1を脱水テトラヒドロフラン40mlに溶解し-40℃まで冷却した。n-ブチルリチウム8.2mmol1を加え、1時間攪拌、室温に戻し1晩攪拌した。0℃に冷却し、先に合成した2,3,4,5-テトラメチル-2,4-シクロペンタジエニルジメチルシリルクロライドのTHF溶液を滴下した。1時間攪拌後室温に戻し1晩攪拌した。反応後減圧乾固し、脱水トルエン40mlを加え不溶分を沪別。液層を減圧乾固した。淡黄色油状物が得られた。

【0040】Ti(thf)₃C₁₃の合成

TiC₁₃20mmol1分の塩化メチレン-THF溶液を窒素置換したシュレンク管にとり塩化メチレンを留去し、THFを60ml加えた。ジムロートを取り付け20時間加熱環流し、生成した水色の錯体を沪別し、脱水ベンタンで2回洗浄した。(収率70%)

[N-(2-ジフェニルホスフィノアニリド)2,3,4,5-テトラメチル2,4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロリドの合成

N-(2-ジフェニルホスフィノアニリド)ジメチルシリル2,3,4,5-テトラメチル2,4-シクロペンタジエン5.1mmol1を脱水トルエン20mlに溶解し、-40℃に冷却した。n-BuLi10.2mmol1を加え2時間攪拌した。これをあらかじめ-78℃に冷却しトルエン20mlに分散させておいたTi(thf)₃C₁₃に加えた。15分後AgCl6mmol1を加え、一晩攪拌した。これを減圧乾固し、脱水塩化メチレン60mlを加えた。不溶分をセライト沪過し、液層を減圧乾固した。ヘキサン20mlで洗浄し目的物を得た。

【0041】(合成例3)

(N-t-ブチルアミノ)ジメチルシリル-2,3,4,5-テトラメチル2,4-シクロペンタジエンの合成

t-ブチルアミン8.2mmol1を脱水テトラヒドロフラン40mlに溶解し-40℃まで冷却した。n-ブチルリチウム8.2mmol1を加え、1時間攪拌、室温に戻し1晩攪拌した。0℃に冷却し、先に合成した2,3,4,5-テトラメチル-2,4-シクロペンタジエニルジメチルシリルクロライドのTHF溶液を滴下した。1時間攪拌後室温に戻し1晩攪拌した。反応後減圧乾固し、脱水トルエン40mlを加え不溶分を沪別。液層を減圧乾固した。淡黄色油状物が得られた。

【0042】Ti(thf)₃C₁₃の合成

TiC₁₃20mmol1分の塩化メチレン-THF溶液を窒素置換したシュレンク管にとり塩化メチレンを留去し、THFを60ml加えた。ジムロートを取り付け20時間加熱環流し、生成した水色の錯体を沪別し、脱水ベンタンで2回洗浄した。(収率70%)

[N-t-ブチルアミド]ジメチルシリル-2,3,

4, 5-テトラメチル2, 4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロリドの合成

(N-t-ブチルアミノ)ジメチルシリル-2, 3, 4, 5-テトラメチル2, 4-シクロペンタジエン5. 1mmolを脱水トルエン20mlに溶解し、-40°Cに冷却した。n-BuLi 10. 2mmolを加え2時間搅拌した。これをあらかじめ-78°Cに冷却しトルエン20mlに分散させておいたTi(THF)₃C₁₃に加えた。15分後AgCl 6mmolを加え、一晩搅拌した。これを減圧乾固し、脱水塩化メチレン60mlを加えた。沪過後液層を減圧乾固した。ヘキサン20mlで洗净し目的物を得た。

【0043】(実施例1) 装置内を窒素置換後、リアクタ(2Lオートクレーブ)を接続し、リアクタ内を窒素置換した。トルエンは精製塔を通し、計量管内に280mlサンプリングした後、5分間減圧下で脱気した。リアクタ内を減圧、計量管を加圧にし、触媒タンク内に(B)成分としてMMAO(メチルアルミニオキサン)を20mmol打ち込み、計量管内のトルエン280mlでリアクタに移送した。同様にスチレンを920mlサンプリングし脱気操作を行ったあと、740mlをリアクタ内に移送した。リアクタを90°Cに加熱し、つぎに(A)成分として[N-(N,N-ジメチルエチレンジアミノ)2, 3, 4, 5-テトラメチル2, 4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロリド20μmolのトルエン溶液を触媒タンクに打ち込み、計量管内のスチレン180mlで移送した。リアクタ内をエチレンで10kg/cm²に加圧後、エチレン供給ラインを止め、搅拌を開始した。重合に伴いゲージ圧が下がるため、重合中適度にエチレンを供給し、所定圧を保ちながら60分重合を行った。重合後、ポリマー溶液を塩酸メタノール中で処理しポリマーを回収した。ポリマー収量は42g、NMR測定よりポリマー中のスチレン含量は32wt%であった。

【0044】(実施例2) 装置内を窒素置換後、リアクタ(2Lオートクレーブ)を接続し、触媒タンク、リアクタ内を窒素置換した。トルエンは精製塔を通し、計量管内に280mlサンプリングした後、5分間減圧下で脱気した。リアクタ内を減圧にし触媒タンク内に(B)成分としてMMAOを20mmol打ち込みリアクタに移送した。計量管内のトルエン280mlをリアクタに移送した。同様にスチレンを920mlサンプリングし脱気操作を行ったあと、リアクタ内に移送した。リアクタを90°Cに加熱し、つぎに(A)成分として[N-(N,N-ジメチルエチレンジアミノ)2, 3, 4, 5-テトラメチル2, 4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロリド20μmolのトルエン溶液を触媒タンクに打ち込みリアクタに移送した。リアクタ内をエチレンで6kg/cm²に加圧後、エチレン供給ラインを止め、搅拌を開始した。重合に伴いゲージ圧が下がるた

め、重合中適度にエチレンを供給し、所定圧を保ちながら60分重合を行った。重合後、ポリマー溶液を塩酸メタノール中で処理しポリマーを回収した。ポリマー収量は44g、NMR測定よりポリマー中のスチレン含量は39wt%であった。

【0045】(実施例3) 装置内を窒素置換後、リアクタ(2Lオートクレーブ)を接続し、リアクタ内を窒素置換した。トルエンは精製塔を通し、計量管内に600mlサンプリングした後、5分間減圧下で脱気した。リアクタ内を減圧、計量管を加圧にし、触媒タンク内に(A)成分として[N-(N,N-ジメチルエチレンジアミノ)2, 3, 4, 5-テトラメチル2, 4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロリド20μmolのトルエン溶液、(B)成分としてMMAOを20mmolをあらかじめ混合したものを打ち込み、計量管内のトルエン280mlでリアクタに移送した。同様にスチレンを600mlサンプリングし脱気操作を行ったあと、リアクタ内に移送した。リアクタを90°Cに加熱しリアクタ内をエチレンで10kg/cm²に加圧後、エチレン供給ラインを止め、搅拌を開始した。重合に伴いゲージ圧が下がるため、重合中適度にエチレンを供給し、所定圧を保ちながら60分重合を行った。重合後、ポリマー溶液を塩酸メタノール中で処理しポリマーを回収した。ポリマー収量は42g、NMR測定よりポリマー中のスチレン含量は32wt%であった。

【0046】(実施例4) あらかじめ作成し、1ヶ月間保存した(A)(B)成分の混合物を用いた以外は(実施例1)と同様の方法で行った。ポリマー収量は45g、NMR測定よりポリマー中のスチレン含量は32wt%であった。

(実施例5) あらかじめ作成し、1ヶ月間保存した(A)(B)成分の混合物を用いた以外は(実施例2)と同様の方法で行った。ポリマー収量は44g、NMR測定よりポリマー中のスチレン含量は39wt%であった。

【0047】(実施例6) あらかじめ作成し、1ヶ月間保存した(A)(B)成分の混合物を用いた以外は(実施例3)と同様の方法で行った。ポリマー収量は42g、NMR測定よりポリマー中のスチレン含量は33wt%であった。

(実施例7) (A)成分として[N-(2-ジフェニルホスフィノアニリド)2, 3, 4, 5-テトラメチル2, 4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロリドを用いた以外は(実施例1)と同様の方法で行った。ポリマー収量は37g、NMR測定よりポリマー中のスチレン含量は64wt%であった。

【0048】(実施例8) (A)成分として[N-(2-ジフェニルホスフィノアニリド)2, 3, 4, 5-テトラメチル2, 4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロリドを用いた以外は(実施例2)と同様の方法で

行った。ポリマー収量は44g、NMR測定よりポリマー中のスチレン含量は66wt%であった。

(実施例9) (A)成分として[N-(2-ジフェニルホスフィノアニリド)2,3,4,5-テトラメチル2,4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロリドを用いた以外は(実施例3)と同様の方法で行った。ポリマー収量は39g、NMR測定よりポリマー中のスチレン含量は58wt%であった。

【0049】(実施例10) (A)成分として[N-(2-ジフェニルホスフィノアニリド)2,3,4,5-テトラメチル2,4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロリドを用いた以外は(実施例4)と同様の方法で行った。ポリマー収量は36g、NMR測定よりポリマー中のスチレン含量は64wt%であった。

(実施例11) (A)成分として[N-(2-ジフェニルホスフィノアニリド)2,3,4,5-テトラメチル2,4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロリドを用いた以外は(実施例5)と同様の方法で行った。ポリマー収量は42g、NMR測定よりポリマー中のスチレン含量は64wt%であった。

【0050】(実施例12) (A)成分として[N-(2-ジフェニルホスフィノアニリド)2,3,4,5-テトラメチル2,4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロリドを用いた以外は(実施例6)と同様の方法で行った。ポリマー収量は39g、NMR測定よりポリマー中のスチレン含量は63wt%であった。

【0051】(実施例13) 装置内を窒素置換後、リアクタ(2Lオートクレーブ)を接続し、リアクタ内を窒素置換した。トルエンは精製塔を通し、計量管内に600m^lサンプリングした後、5分間減圧下で脱気した。リアクタ内を減圧、計量管を加圧にし、触媒タンク内に(B)成分としてMMAOを10mmol、(D)成分としてトリメチルアルミニウム10mmol打ち込み、計量管内のトルエン280m^lでリアクタに移送した。同様にスチレンを600m^lサンプリングし脱気操作を行ったあと、リアクタ内に移送した。リアクタを90℃に加熱し、つぎに(A)成分として[N-(N,N-ジメチルエチレンジアミノ)2,3,4,5-テトラメチル2,4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロリド20μmolのトルエン溶液を触媒タンクに打ち込み、計量管内のスチレン180m^lで移送した。リアクタ内をエチレンで10kg/cm²に加圧後、エチレン供給ラインを止め、搅拌を開始した。重合に伴いゲージ圧が下がるため、重合中適度にエチレンを供給し、所定圧を保ちながら60分重合を行った。重合後、ポリマー溶液を塩酸メタノール中で処理しポリマーを回収した。ポリマー収量は33g、NMR測定よりポリマー中のスチレン含量は33wt%であった。

【0052】(実施例14) 装置内を窒素置換後、リアクタ(2Lオートクレーブ)を接続し、リアクタ内を窒

素置換した。トルエンは精製塔を通し、計量管内に600m^lサンプリングした後、5分間減圧下で脱気した。リアクタ内を減圧、計量管を加圧にし、触媒タンク内に(B)成分としてMMAOを15mmol、(E)成分としてジブチルマグネシウム5mmol打ち込み、計量管内のトルエン280m^lでリアクタに移送した。同様にスチレンを600m^lサンプリングし脱気操作を行ったあと、リアクタ内に移送した。リアクタを90℃に加熱し、つぎに(A)成分として[N-(N,N-ジメチルエチレンジアミノ)2,3,4,5-テトラメチル2,4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロリド20μmolのトルエン溶液を触媒タンクに打ち込み、計量管内のスチレン180m^lで移送した。リアクタ内をエチレンで10kg/cm²に加圧後、エチレン供給ラインを止め、搅拌を開始した。重合に伴いゲージ圧が下がるため、重合中適度にエチレンを供給し、所定圧を保ちながら60分重合を行った。重合後、ポリマー溶液を塩酸メタノール中で処理しポリマーを回収した。ポリマー収量は36g、NMR測定よりポリマー中のスチレン含量は30wt%であった。

【0053】(実施例15) 装置内を窒素置換後、リアクタ(2Lオートクレーブ)を接続し、リアクタ内を窒素置換した。トルエンは精製塔を通し、計量管内に600m^lサンプリングした後、5分間減圧下で脱気した。リアクタ内を減圧、計量管を加圧にし、触媒タンク内に(C)成分として(C₆F₅)₃B0.2mmol打ち込み、計量管内のトルエン280m^lでリアクタに移送した。同様にスチレンを600m^lサンプリングし脱気操作を行ったあと、リアクタ内に移送した。リアクタを90℃に加熱し、つぎに(A)成分として[N-(N,N-ジメチルエチレンジアミノ)2,3,4,5-テトラメチル2,4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロリド20μmolのトルエン溶液を触媒タンクに打ち込み、計量管内のスチレン180m^lで移送した。リアクタ内をエチレンで10kg/cm²に加圧後、エチレン供給ラインを止め、搅拌を開始した。重合に伴いゲージ圧が下がるため、重合中適度にエチレンを供給し、所定圧を保ちながら60分重合を行った。重合後、ポリマー溶液を塩酸メタノール中で処理しポリマーを回収した。ポリマー収量は30g、NMR測定よりポリマー中のスチレン含量は39wt%であった。

【0054】(実施例16) (A)成分として[N-(2-ジフェニルホスフィノアニリド)2,3,4,5-テトラメチル2,4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロリドを用いた以外は(実施例13)と同様の方法で行った。ポリマー収量は31g、NMR測定よりポリマー中のスチレン含量は58wt%であった。

(実施例17) (A)成分として[N-(2-ジフェニルホスフィノアニリド)2,3,4,5-テトラメチル2,4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロリド

を用いた以外は(実施例14)と同様の方法で行った。ポリマー収量は3.2g、NMR測定よりポリマー中のスチレン含量は5.7wt%であった。

【0055】(実施例18)(A)成分として[N-(2-ジフェニルホスフィノアニド)2,3,4,5-テトラメチル2,4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロライドを用いた以外は(実施例15)と同様の方法で行った。ポリマー収量は3.5g、NMR測定よりポリマー中のスチレン含量は5.6wt%であった。

(比較例1)(A)成分として[(N-t-ブチルアミド)ジメチルシリル、2,3,4,5-テトラメチル-2,4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロライドを用いた以外は(実施例1)と同様の方法で行った。ポリマー収量は3.1g、NMR測定よりポリマー中のスチレン含量は5.4wt%であった。

【0056】(比較例2)(A)成分として[(N-t-ブチルアミド)ジメチルシリル、2,3,4,5-テトラメチル-2,4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロライドを用いた以外は(実施例2)と同様の方法で行った。ポリマー収量は3.4g、NMR測定よりポリマー中のスチレン含量は2.1wt%であった。

(比較例3)(A)成分として[(N-t-ブチルアミド)ジメチルシリル、2,3,4,5-テトラメチル-2,4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロライドを用いた以外は(実施例4)と同様の方法で行った。ポリマー収量は1.7g、NMR測定よりポリマー中のス

チレン含量は1.4wt%であった。

【0057】(比較例4)(A)成分として[(N-t-ブチルアミド)ジメチルシリル、2,3,4,5-テトラメチル-2,4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロライドを用いた以外は(実施例5)と同様の方法で行った。ポリマー収量は1.2g、NMR測定よりポリマー中のスチレン含量は2.1wt%であった。

(比較例5)(A)成分として[(N-t-ブチルアミド)ジメチルシリル、2,3,4,5-テトラメチル-2,4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロライドを用いた以外は(実施例6)と同様の方法で行った。ポリマー収量は1.2g、NMR測定よりポリマー中のスチレン含量は2.1wt%であった。

(比較例6)(A)成分として[(N-t-ブチルアミド)ジメチルシリル、2,3,4,5-テトラメチル-2,4-シクロペンタジエニル]チタニウムジクロライドを用いた以外は(実施例3)と同様の方法で行った。ポリマー収量は2.4g、NMR測定よりポリマー中のスチレン含量は1.0wt%であった。

【0058】

【発明の効果】本発明の重合触媒は触媒の合成が容易でかつ耐熱性が優れ広い温度領域で重合反応に高活性を示し、貯蔵安定性・活性安定性が極めて優れることである。したがって触媒の活性は数ヶ月たっても殆ど当初の重合活性を持続する。